

日 本 国 特 許 庁  
JAPAN PATENT OFFICE

J1046 U.S. PTO  
10/092920  
03/08/02

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office

出 願 年 月 日

Date of Application:

2001年 3月 8日

出 願 番 号

Application Number:

特願2001-065366

出 願 人

Applicant(s):

株式会社リコー

2001年11月26日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Japan Patent Office

及 川 耕 造

出証番号 出証特2001-3103041

【書類名】 特許願

【整理番号】 0007745

【提出日】 平成13年 3月 8日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 G03G 9/08

【発明の名称】 電子写真用トナーの製造方法

【請求項の数】 11

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 渡辺 和人

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 富田 正実

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 江本 茂

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 杉山 恒心

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 山下 裕士

【発明者】

    【住所又は居所】 東京都大田区中馬込 1 丁目 3 番 6 号 株式会社リコー内

    【氏名】 田中 千秋

【特許出願人】

    【識別番号】 000006747

    【氏名又は名称】 株式会社リコー

    【代表者】 桜井 正光

【代理人】

【識別番号】 100105681

【弁理士】

【氏名又は名称】 武井 秀彦

【手数料の表示】

【納付方法】 予納

【予納台帳番号】 039653

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9808993

【ブルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 電子写真用トナーの製造方法

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 着色剤と樹脂を含む粒子と、荷電制御剤粒子または外添剤からなる粒子同士を容器中で混合処理する電子写真用トナーの製造方法において、容器槽底に攪拌羽根を配置し、該攪拌羽根の駆動軸の延長線上に筒状の部材を配置し、攪拌羽根によって放出された被処理物を、筒状の部材の内壁面で受け止めて被処理物の運動エネルギーを低下させ、被処理物を槽底の攪拌羽根に再供給する機構を有する混合機を用いて着色剤と樹脂を含む粒子と荷電制御剤粒子または外添剤からなる粒子同士を混合処理することを特徴とする電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 2】 着色剤と樹脂を含む粒子と、荷電制御剤粒子または外添剤からなる粒子同士を容器中で混合処理する電子写真用トナーの製造方法において、処理槽を球形とし、槽底を水平円板状とし、該槽底の中心を垂直に貫く駆動軸を有する攪拌羽根を、該槽底に配置し、槽底外周から処理槽内壁に沿って上向きに被処理物を放出する攪拌羽根を有し、かつ容器内部に該攪拌羽根の駆動軸の延長線上に筒状の部材を配置し、攪拌羽根によって放出された被処理物を、筒状の部材の内壁面で受け止めて被処理物の運動エネルギーを低下させ、被処理物を槽底の攪拌羽根に再供給する機構を有する混合機を用いて着色剤と樹脂を含む粒子と荷電制御剤粒子または外添剤からなる粒子同士を混合処理することを特徴とする電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 3】 該筒状の部材が、断面が真円である円筒状の管であることを特徴とする請求項 1 又は 2 に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 4】 該筒状の部材を通して、軸シールエアーを容器外部に排出することを特徴とする請求項 1 乃至 3 のいずれか 1 に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 5】 該容器内部の高さ  $H$  と該筒状の部材の長さ  $L$  に、次の関係があることを特徴とする請求項 1 乃至 4 のいずれか 1 に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【数 1】

$$1/10 \cdot H \leq L$$

【請求項 6】 該容器内径 R 1 と該筒状の部材の内径 R 2 に、次の関係があることを特徴とする請求項 1 乃至 5 のいずれか 1 に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【数 2】

$$1/10 \cdot R 1 \leq R 2$$

【請求項 7】 該筒状の部材の先端部がラッパ状であることを特徴とする請求項 1 乃至 6 のいずれか 1 に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 8】 該筒状の部材の付け根部分に丸みを有することを特徴とする請求項 1 乃至 7 のいずれか 1 に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 9】 着色剤と樹脂を含む粒子と荷電制御剤粒子を容器中で回転体を用いて混合する電子写真用トナーの製造方法において、攪拌羽根の周速が 5 0 ～ 1 5 0 m / s e c で混合することを特徴とする請求項 1 乃至 8 のいずれか 1 に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 1 0】 着色剤と樹脂を含む粒子と荷電制御剤粒子を容器中で回転体を用いて混合する電子写真用トナーの製造方法であって、着色剤と樹脂を含む粒子と荷電制御剤粒子を、回転体の周速 5 0 m / s e c 以下で一定時間あらかじめ混合した後に、回転体の周速 5 0 m / s e c 以上で混合することを特徴とする請求項 1 乃至 9 のいずれか 1 に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【請求項 1 1】 着色剤と樹脂を含む粒子と荷電制御剤粒子を容器中で回転体を用いて混合する電子写真用トナーの製造方法であって、該荷電制御剤の重量平均粒径が 3 μ m 以下であることを特徴とする請求項 1 乃至 1 0 のいずれか 1 に記載の電子写真用トナーの製造方法。

【発明の詳細な説明】

【 0 0 0 1 】

【発明の属する技術分野】

本発明は、電子写真、静電記録、静電印刷等における静電荷像を現像するための現像剤に使用されるトナーの製造方法に関する。更に詳しくは、直接または間

接電子写真現像方式を用いた複写機、レーザープリンター、及び普通紙ファックス等に使用される電子写真用トナーの製造方法に関する。更に直接または間接電子写真多色画像現像方式を用いたフルカラー複写機、フルカラーレーザープリンター、及びフルカラー普通紙ファックス等に使用される電子写真トナーの製造方法に関する。

#### 【 0 0 0 2 】

##### 【従来の技術】

電子写真、静電記録、静電印刷等において使用される現像剤は、その現像工程において、例えば静電荷像が形成されている感光体等の像担持体に一旦付着され、次に転写工程において感光体から転写紙等の転写媒体に転写された後、定着工程において紙面に定着される。その際、潜像保持面上に形成される静電荷像を現像するための現像剤として、キャリアとトナーから成る二成分系現像剤、及びキャリアを必要としない一成分系現像剤（磁性トナー、非磁性トナー）が知られている。

#### 【 0 0 0 3 】

二成分系現像剤の場合はキャリアとの接触によって、一成分系現像剤の場合は現像スリーブヘトナーを供給するための供給ローラとの接触や、現像スリーブ上でトナー層を均一化するための層厚規制ブレードなどとの接触によって摩擦帯電が行なわれる。感光体等の像担持体上の静電荷像を忠実に再現するためにはトナーの帯電特性は重要であり、そのための荷電制御剤の種類やトナーに組み込む方法が種々検討されている。

#### 【 0 0 0 4 】

特に荷電制御剤は高価な場合が多く、トナー粒子表面で機能することからトナー粒子表面に少量配置する試みがなされている。例えば、特開昭 6 3 - 1 0 4 0 6 4 号公報、特開平 0 5 - 1 1 9 5 1 3 号公報、特開平 0 9 - 1 2 7 7 2 0 号公報、特開平 1 1 - 3 2 7 1 9 9 号公報等には、トナー粒子表面に荷電制御剤を付着させてトナーに帯電性を付与することが記載されているが、その帯電性は充分でなく表面から脱離しやすいものであり、その製造法も目的とする帯電性を提供できるものではなかった。特にトナーの初期の帯電速度については何ら考慮され

ているものではなかった。

【 0 0 0 5 】

また、いわゆるローターと呼ばれる高速で回転する羽根とステーターと呼ばれる容器の器壁に固定された突起片の間隙に発生する衝撃力を利用してトナー粒子表面に荷電制御剤を付着、固定化する製造方法が、特開昭 6 3 - 2 4 4 0 5 6 号公報に記載されている。しかし、内壁に突起があり、滑らかでないと高速気流に乱流が生じ易く、粒子の余分な粉碎や、粒子表面の局所的融解、荷電制御剤の表面への埋没、粉体への処理が不均一になり易い。これは、粒子間に与えられるエネルギーのばらつきによるものと考えられる。すなわち、このような狭いギャップを介して処理を行なうと、気流中での衝撃力による熱が多量に発生し、トナー粒子が変形したり、トナー粒子の粉碎が進行して、平均粒径や粒度分布が所望のものから外れてしまったりする弊害があった。また、粒子表面より内部に荷電制御剤が埋没することにより、その性能が十分に発揮できないこともあった。さらに実際の製造性に関して、粉体の処理量はその発熱や過粉碎のせいで処理空間に比べて極端に少なく、効率的な製造には適していなかった。

【 0 0 0 6 】

また、特開平 0 8 - 1 7 3 7 8 3 号公報に、処理槽を球形とし、槽底を水平円板状に構成し、この槽底の中心を垂直に貫く駆動軸に円錐状もしくはこれに類似したボスを取り付け、ボスの下端外周に処理槽内壁に沿って被処理物を放出する攪拌羽根を設けた混合機が記載されているが、高速で被処理物を循環しても、被処理物が攪拌羽根の周速に近付いた時点で、被処理物に加わる剪断エネルギーは低下し、被処理物を一次粒子化して、均一に分散混合することができなくなる、いわゆる「とも回り」の状態になってしまうという問題点がある。

【 0 0 0 7 】

また、該混合機は、処理槽内壁に沿って上方への旋回気流を発生させ、被処理物を循環させる機能を有するが、気流を下方に戻す機能がないため、容器内の気流が乱れ、上方に放出された被処理物が攪拌羽根に戻らず、被処理物によるセルフクリーニングが行なわれないため、処理槽内壁に堆積してしまうという問題点があった。

## 【 0 0 0 8 】

さらに、一般に混合機で着色剤と樹脂を含む粒子と荷電制御剤粒子又は流動化付与剤を混合する場合、回転体軸部分は高温となるため、軸部分にエアーを供給し、粒子が詰まって固化することを防止する方法がとられている。そのため供給したエアーを外部に排出する機構が必要となるが、エアーを外部に排出する機構としては、特開平 0 8 - 1 7 3 7 8 3 号公報の代表図における上部投入口に示されるような機構から排出する方法がとられており、この部分にフィルタを配置して、エアーを外部に排出することが一般的である。

## 【 0 0 0 9 】

このフィルタが十分な面積を有していないと、目詰まりを起こし、回転体へのエアー供給がスムーズに行なわれず、回転体軸部分に被処理物がつまり固化する原因となるため、大きく上部に突き出した構造とすることが多い。ところが、被処理物は攪拌羽根により球面状の槽壁に沿って処理槽内壁に沿って、該エアー排出用の排出口から外側に向かって作用する乱流の影響でこのフィルタに付着してしまい、一部の被処理物が循環しないため均一な処理が行なわれず、処理されたトナーの帯電量の立ち上がりが悪く実用上問題があった。また、付着が進行するため容器内に被処理物が堆積してしまうという問題もあった。

## 【 0 0 1 0 】

## 【発明が解決しようとする課題】

本発明は、荷電制御剤粒子と着色剤と樹脂を含む粒子と混合することによってトナーに適正な帯電能力を与える方法であって、上記の問題点を解決するためにトナー補給された時や現像スリーブ上に乗せられた時の帯電速度が速く、トナー粒子間で帯電性のばらつきの少ない、粒子の変形や過粉碎のない高品位の画像が表現できる電子写真用トナーの製造方法を提供しようとするものである。さらに簡便な工程で、しかも処理容積に占める処理粉体の量が多い効率的な電子写真用トナーの製造方法を提供しようとするものである。

## 【 0 0 1 1 】

## 【課題を解決するための手段】

本発明者らは鋭意検討した結果、着色剤と樹脂を含む粒子と、荷電制御剤粒子



または外添剤からなる粒子同士を容器中で混合処理する電子写真用トナーの製造方法において、容器槽底に攪拌羽根を配置し、該攪拌羽根の駆動軸の延長線上に筒状の部材を配置し、攪拌羽根によって放出された被処理物を、筒状の部材の内壁面で受け止めて被処理物の運動エネルギーを低下させ、被処理物を槽底の攪拌羽根に再供給する機構を有する混合機を用いて着色剤と樹脂を含む粒子と荷電制御剤粒子または外添剤からなる粒子同士を混合処理することにより、前述の「ともまわり」、「気流の乱れ」、「内壁への被処理物の堆積」の問題を解決するに至った（図 2 参照）。

#### 【 0 0 1 2 】

特に、処理槽を球形とし、槽底を水平円板状とし、該槽底の中心を垂直に貫く駆動軸を有する攪拌羽根を該槽底に配置し、槽底外周から処理槽内壁に沿って上向きに被処理物を放出する攪拌羽根を有し、かつ、容器内部に該攪拌羽根の駆動軸の延長線上に筒状の部材を配置し、攪拌羽根によって放出された被処理物を筒状の部材の内壁面で受け止めて被処理物の運動エネルギーを低下させ、被処理物を槽底の攪拌羽根に再供給する機構を有する混合機を用いて着色剤と樹脂を含む粒子と荷電制御剤粒子または外添剤からなる粒子同士を混合処理することにより、荷電制御剤や外添剤を均一かつ母粒子に対して強固に固定化することが可能となり、耐久性が著しく向上する（図 3 参照）。

#### 【 0 0 1 3 】

したがって、本発明の製造方法においては、前記攪拌羽根は回転して被処理物粒子を装置内壁に放物線方向から接触させるものであり、これにより、被処理物が装置内壁に非垂直方向で接触して激しい衝突を少なくする。装置内壁面は曲面状になっていると、その機能を十分に発揮できる。

#### 【 0 0 1 4 】

また、該筒状の部材の断面は、円形でなくとも多角形よりなっていれば、その機能を発揮するが、断面が真円である円筒状の管とすることにより、旋回気流がよりスムーズに流れ、より均一な処理が可能である。

#### 【 0 0 1 5 】

また、容器の中心部は、気圧が比較的低いため、容器の中心部から該筒状の部

材を通して、軸シールエアーを容器外部に排出することにより、この高速で攪拌羽根を回転させても、軸シールエアーの排出部（該筒状の部材）には被処理物が進入しにくいいため、より均一な処理が可能である。

## 【 0 0 1 6 】

該筒状の部材が効果を示すためには、該容器内部の高さを  $H$ 、該筒状の部材の長さを  $L$  としたときに、 $1/10 \cdot H \leq L$  である必要がある。

「ともまわり」防止のためには、 $1/3 H$  以上の長さが必要である。該筒状の部材の長さが  $1/10 H$  よりも短いと、該筒状の部材の内側に被処理物が進入してしまい、均一な処理が困難となる（図 4 参照）。

## 【 0 0 1 7 】

筒状の部材の内径  $R_2$  は、容器内径  $R_1$  の  $1/10$  以上の口径を有している必要がある。 $1/10$  以下では、十分な面積を有さないため、被処理物の運動エネルギーを低下させめ機能が低く、「ともまわり」が発生しやすい（図 4 参照）。

## 【 0 0 1 8 】

筒状の部材の先端部をラッパ状とすることにより、該筒状の部材の内側への被処理物の進入を、さらに防止できる（図 4（b）部分参照）。

## 【 0 0 1 9 】

筒状の部材の付け根部分に丸みを有することにより、被処理物がスムーズに循環し、堆積を防止することができる（図 4（a）部分参照）。

## 【 0 0 2 0 】

請求項 2 の構成を具備する図 3 に示す混合機は、 $50 \sim 150 \text{ m/sec}$  の高速で、均一に混合処理することが可能であり、荷電制御剤をトナー粒子表面に強固に固定化することが可能となる。

## 【 0 0 2 1 】

着色剤と樹脂を含む粒子と荷電制御剤粒子を回転体の周速  $50 \text{ m/sec}$  以下で、一定時間あらかじめ混合した後に、回転体の周速  $50 \text{ m/sec}$  以上で混合することにより、より均一な処理が可能となり、帯電量の立ち上がりがさらに改善される。また、荷電制御剤の重量平均粒径を  $3 \mu\text{m}$  以下とすることにより、より均一な処理が可能となり、帯電量の立ち上がりがさらに改善される。

## 【 0 0 2 2 】

以下、本発明について詳細に説明するが、本発明は無論これらに制限されるものではない。

本発明における着色剤と樹脂を含む粒子とは、例えば以下に示す構成材料からなるものである。

バインダー樹脂としては、ポリスチレン、ポリ-*p*-クロロスチレン、ポリビニルトルエンなどのスチレン及びその置換体の重合体；スチレン-*p*-クロロスチレン共重合体、スチレン-プロピレン共重合体、スチレン-ビニルトルエン共重合体、スチレン-ビニルナフタリン共重合体、スチレン-アクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリル酸エチル共重合体、スチレン-アクリル酸ブチル共重合体、スチレン-アクリル酸オクチル共重合体、スチレン-メタクリル酸メチル共重合体、スチレン-メタクリル酸エチル共重合体、スチレン-メタクリル酸ブチル共重合体、スチレン- $\alpha$ -クロルメタクリル酸メチル共重合体、スチレン-アクリロニトリル共重合体、スチレン-ビニルメチルケトン共重合体、スチレン-ブタジエン共重合体、スチレン-イソプレン共重合体、スチレン-アクリロニトリル-インデン共重合体、スチレン-マレイン酸共重合体、スチレン-マレイン酸エステル共重合体などのスチレン系共重合体；ポリメチルメタクリレート、ポリブチルメタクリレート、ポリ塩化ビニル、ポリ酢酸ビニル、ポリエチレン、ポリプロピレン、ポリエステル、エポキシ樹脂、エポキシポリオール樹脂、ポリウレタン、ポリアミド、ポリビニルブチラル、ポリアクリル酸樹脂、ロジン、変性ロジン、テルペン樹脂、脂肪族又は脂環族炭化水素樹脂、芳香族系石油樹脂、塩素化パラフィン、パラフィンワックスなどが挙げられ、単独あるいは混合して使用できる。

## 【 0 0 2 3 】

着色剤としては公知の染料及び顔料が使用でき、例えば、カーボンブラック、ニグロシン染料、鉄黒、ナフトールイエロー S、ハンザイエロー（10 G、5 G、G）、カドミウムイエロー、黄色酸化鉄、黄土、黄鉛、チタン黄、ポリアゾイエロー、オイルイエロー、ハンザイエロー（GR、A、RN、R）、ピグメントイエロー L、ベンジジンイエロー（G、GR）、パーマネントイエロー（NC

G)、バルカンファストイエロー(5G、R)、タートラジンレーキ、キノリンイエローレーキ、アンスラザンイエローBGL、イソインドリノンイエロー、ベンガラ、鉛丹、鉛朱、カドミウムレッド、カドミウムマーキュリレッド、アンチモン朱、パーマネントレッド4R、パラレッド、ファイセーレッド、パラクロルオルトニトロアニリンレッド、リソールファストスカーレットG、ブリリアントファストスカーレット、ブリリアントカーミンBS、パーマネントレッド(F2R、F4R、FRL、FRL L、F4RH)、ファストスカーレットVD、バルカンファストルビンB、ブリリアントスカーレットG、リソールルビンGX、パーマネントレッドF5R、ブリリアントカーミン6B、ピグメントスカーレット3B、ボルドー5B、トルイジンマルーン、パーマネントボルドーF2K、ヘリオボルドーBL、ボルドー10B、ボンマルーンライト、ボンマルーンメジウム、エオシンレーキ、ローダミンレーキB、ローダミンレーキY、アリザリンレーキ、チオインジゴレッドB、チオインジゴマルーン、オイルレッド、キナクリドンレッド、ピラゾロンレッド、ポリアゾレッド、クロムバーミリオン、ベンジジンオレンジ、ペリノンオレンジ、オイルオレンジ、コバルトブルー、セルリアンブルー、アルカリブルーレーキ、ピーコックブルーレーキ、ビクトリアブルーレーキ、無金属フタロシアニンブルー、フタロシアニンブルー、ファストスカイブルー、インダンスレンブルー(RS、BC)、インジゴ、群青、紺青、アントラキノブルー、ファストバイオレットB、メチルバイオレットレーキ、コバルト紫、マンガン紫、ジオキサニバイオレット、アントラキノバイオレット、クロムグリーン、ジंकグリーン、酸化クロム、ピリジアン、エメラルドグリーン、ピグメントグリーンB、ナフトールグリーンB、グリーンゴールド、アシッドグリーンレーキ、マラカイトグリーンレーキ、フタロシアニングリーン、アントラキノングリーン、酸化チタン、亜鉛華、リトボン及びそれらの混合物が使用できる。使用量は一般にバインダー樹脂100重量部に対し0.1~50重量部である。

#### 【0024】

この他、トナー自身に離型性を持たせるために製造される現像剤の中にワックスを含有させることが好ましい。前記ワックスは、その融点が40~120℃の

ものであり、特に 50～110℃のものであることが好ましい。ワックスの融点が過大のときには低温での定着性が不足する場合があります、一方、融点が過小のときには耐オフセット性、耐久性が低下する場合があります。

#### 【0025】

なお、ワックスの融点は、示差走査熱量測定法（DSC）によって求めることができる。すなわち、数mgの試料を一定の昇温速度、例えば（10℃/min）で加熱したときの融解ピーク値を融点とする。

#### 【0026】

本発明に用いることができるワックスとしては、例えば固形のパラフィンワックス、マイクロワックス、ライスワックス、脂肪酸アミド系ワックス、脂肪酸系ワックス、脂肪族モノケトン類、脂肪酸金属塩系ワックス、脂肪酸エステル系ワックス、部分ケン化脂肪酸エステル系ワックス、シリコンワニス、高級アルコール、カルナウバワックスなどを挙げることができる。また、低分子量ポリエチレン、ポリプロピレン等のポリオレフィンなども用いることができる。特に、環球法による軟化点が70～150℃のポリオレフィンが好ましく、さらには当該軟化点が120～150℃のポリオレフィンが好ましい。

#### 【0027】

着色剤と樹脂を含む粒子は、たとえば以下に示す製造方法により製造することができる。

本発明の製造方法は、少なくとも結着剤樹脂、主荷電制御剤および顔料を含む現像剤成分を機械的に混合する工程と、溶融混練する工程と、粉碎する工程と、分級する工程とを有するトナーの製造方法が適用できる。また機械的に混合する工程や溶融混練する工程において、粉碎または分級する工程で得られる製品となる粒子以外の粉末を戻して再利用する製造方法も含まれる。

#### 【0028】

ここで言う製品となる粒子以外の粉末（副製品）とは、溶融混練する工程後、粉碎工程で得られる所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子や、引き続いて行なわれる分級工程で発生する所望の粒径の製品となる成分以外の微粒子や粗粒子を意味する。このような副製品を混合工程や溶融混練する工程で、原料

と好ましくは副製品 1 に対しその他原材料 9 9 から副製品 5 0 に対しその他原材料 5 0 の重量比率で混合するのが好ましい。

#### 【 0 0 2 9 】

少なくとも結着剤樹脂、顔料等の着色剤、副製品を含む現像剤成分を機械的に混合する混合工程は、回転させる羽根による通常の混合機などを用いて通常の条件で行なえばよく、特に制限はない。

#### 【 0 0 3 0 】

以上の混合工程が終了したら、次いで、混合物を混練機に仕込んで溶融混練する。溶融混練機としては、一軸、二軸の連続混練機や、ロールミルによるバッチ式混練機を用いることができる。例えば、神戸製鋼所社製 K T K 型 2 軸押出機、東芝機械社製 T E M 型押出機、ケイ・シー・ケイ社製 2 軸押出機、池貝鉄工所社製 P C M 型 2 軸押出機、ブス社製コニーダー等が好適に用いられる。

#### 【 0 0 3 1 】

この溶融混練は、バインダー樹脂の分子鎖の切断を招来しないような適正な条件で行なうことが重要である。具体的には、溶融混練温度は、結着剤樹脂の軟化点を参考に行なうべきであり、軟化点より低温過ぎると切断が激しく、高温過ぎると分散が進まない。

#### 【 0 0 3 2 】

以上の溶融混練工程が終了したら、次いで混練物を粉砕する。この粉砕工程においては、まず粗粉砕し、次いで微粉砕することが好ましい。この際、ジェット気流中で衝突板に衝突させて粉砕したり、機械的に回転するローターとステーターの狭いギャップで粉砕する方式が好ましく用いられる。

#### 【 0 0 3 3 】

この粉砕工程が終了した後に、粉砕物を遠心力などで気流中で分級し、もって所定の粒径例えば平均粒径が  $3 \sim 20 \mu\text{m}$  の現像剤を製造する。

#### 【 0 0 3 4 】

この他、樹脂中に着色剤等が分散されたものを加熱、または溶剤等を利用して、気流中や水系媒体中でトナー粒子サイズに分散して製造する方法、重合性モノマー中に着色剤等が分散されたものを水系媒体中で分散して重合するいわゆる懸

濁重合法、水系媒体中で乳化重合してできた微少な重合体粒子を着色剤等とともに集合、凝集させてトナー粒子サイズに成長させる乳化重合凝集法、モノマー溶液中から不溶な粒子を析出させる分散重合法等の粒子化技術によっても着色剤が含まれる樹脂粒子を製造することができる。

## 【 0 0 3 5 】

本発明における荷電制御剤粒子としては公知のものが使用でき、例えばニグロシン系染料、トリフェニルメタン系染料、クロム含有金属錯体染料、モリブデン酸キレート顔料、ローダミン系染料、アルコキシ系アミン、4級アンモニウム塩（フッ素変性4級アンモニウム塩を含む）、アルキルアミド、燐の単体または化合物、タングステンの単体または化合物、フッ素系活性剤、サリチル酸金属塩及び、サリチル酸誘導体の金属塩等が挙げられる。具体的にはニグロシン系染料のボントロン03、第四級アンモニウム塩のボントロンP-51、含金属アゾ染料のボントロンS-34、オキシナフトエ酸系金属錯体のE-82、サリチル酸系金属錯塩のE-84、フェノール系縮合物のE-89（以上、オリエント化学工業社製）、第四級アンモニウム塩モリブデン錯体のTP-302、TP-415やジルコニウム化合物のTN-105（以上、保土谷化学工業社製）、第四級アンモニウム塩のコピーチャージPSY VP2038、トリフェニルメタン誘導体のコピーブルーPR、第四級アンモニウム塩のコピーチャージNEG VP2036、コピーチャージNX VP434（以上、ヘキスト社製）、LRA-901、ホウ素錯体であるLR-147（日本カラーリット社製）、銅フタロシアニン、ペリレン、キナクリドン、アゾ系顔料、その他スルホン酸基、カルボキシル基、四級アンモニウム塩等の官能基を有する高分子系の化合物が挙げられる。好ましくは結晶性化合物で、応力等により1  $\mu$ mの微細な粒子に解砕されやすいものがより好ましい。これら荷電制御剤粒子は帯電性の補強のために着色剤が含まれる樹脂粒子内部にあらかじめ入れておくこともできる。

## 【 0 0 3 6 】

着色剤が含まれる樹脂粒子とともに攪拌処理する荷電制御剤粒子の量は、着色剤が含まれる樹脂粒子100重量部に対し、好ましくは0.01~2重量部、さらに好ましくは0.05~1重量部、最も好ましくは0.1~0.5重量部用い

ることができる。

#### 【 0 0 3 7 】

本発明における外添剤粒子には無機微粒子を好ましく用いることができる。この無機微粒子の一次粒子径は  $5\text{ m}\mu \sim 2\text{ }\mu\text{ m}$  であることが好ましく、特に  $5\text{ m}\mu \sim 500\text{ m}\mu$  であることが好ましい。また、BET法による比表面積は  $20 \sim 500\text{ m}^2/\text{g}$  であることが好ましい。この無機微粒子の使用割合はトナーの  $0.01 \sim 5$  重量%であることが好ましく、特に  $0.01 \sim 2.0$  重量%であることが好ましい。

#### 【 0 0 3 8 】

無機微粒子の具体例としては、例えばシリカ、アルミナ、酸化チタン、チタン酸バリウム、チタン酸マグネシウム、チタン酸カルシウム、チタン酸ストロンチウム、酸化亜鉛、酸化スズ、ケイ砂、クレー、雲母、ケイ灰石、ケイソウ土、酸化クロム、酸化セリウム、ベンガラ、三酸化アンチモン、酸化マグネシウム、酸化ジルコニウム、硫酸バリウム、炭酸バリウム、炭酸カルシウム、炭化ケイ素、窒化ケイ素などを挙げることができる。

#### 【 0 0 3 9 】

この他、高分子系微粒子たとえばソープフリー乳化重合や懸濁重合、分散重合によって得られるポリスチレン、メタクリル酸エステルやアクリル酸エステル共重合体やシリコーン、ベンゾグアナミン、ナイロンなどの重縮合系、熱硬化性樹脂による重合体粒子が挙げられる。

#### 【 0 0 4 0 】

このような外添剤は表面処理を行なって、疎水性を上げ、高湿度下においても流動特性や帯電特性の悪化を防止することができる。例えばシリコーンオイル、シランカップリング剤、シリル化剤、フッ化アルキル基を有するシランカップリング剤、有機チタネート系カップリング剤、アルミニウム系のカップリング剤などが好ましい表面処理剤として挙げられる。

#### 【 0 0 4 1 】

また、本発明における外添剤粒子には感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤も含まれる。例えばステアリン



酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリマー微粒子などの滑剤粒子を挙げることかできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ のものが好ましい。

#### 【0042】

本発明の電子写真用トナーの表面処理方法は、着色剤と樹脂を含む粒子と荷電制御剤粒子を前記処理装置に入れ、攪拌羽根の周速が好ましくは $50 \sim 150 \text{ m/sec}$ 、より好ましくは $80 \sim 120 \text{ m/sec}$ で数秒から数十分の間、処理すればよい。またこの処理を数回から数十回繰り返してもよい。

#### 【0043】

また、流動性を高める意味で、先に挙げた外添剤を加えて混合することもできる。外添剤を加えるタイミングは着色剤と樹脂を含む粒子へ荷電制御剤粒子を加える前に外添剤を加える方法、同時にすべてを加える方法、荷電制御剤粒子により処理した後に加える方法、例えば一部の流動性向上に効果のある外添剤を着色剤と樹脂を含む粒子と荷電制御剤粒子の処理時に用い、残りの現像性、転写性に効果のある外添剤粒子をその後混合する方法等、適宜目的に沿って用いることができる。

#### 【0044】

また、本発明における外添剤粒子には、感光体や一次転写媒体に残存する転写後の現像剤を除去するためのクリーニング性向上剤も含まれる。例えばステアリン酸亜鉛、ステアリン酸カルシウム、ステアリン酸など脂肪酸金属塩、ポリエチレン、ポリプロピレンなどのポリマー微粒子などの滑剤粒子を挙げることかできる。ポリマー微粒子は比較的粒度分布が狭く、体積平均粒径が $0.01 \sim 1 \mu\text{m}$ のものが好ましい。

#### 【0045】

本発明のトナーを2成分系現像剤に用いる場合には、磁性キャリアと混合して用いれば良く、現像剤中のキャリアとトナーの含有比は、キャリア100重量部に対してトナー1～10重量部が好ましい。磁性キャリアとしては、粒子径 $20 \sim 200 \mu\text{m}$ 程度の鉄粉、フェライト粉、マグネタイト粉、磁性樹脂キャリアな

ど従来から公知のものが使用できる。

#### 【0046】

また、被覆材料としては、アミノ系樹脂、例えば尿素-ホルムアルデヒド樹脂、メラミン樹脂、ベンゾグアナミン樹脂、ユリア樹脂、ポリアミド樹脂、エポキシ樹脂等が挙げられる。また、ポリビニルおよびポリビニリデン系樹脂、例えばアクリル樹脂、ポリメチルメタクリレート樹脂、ポリアクリロニトリル樹脂、ポリ酢酸ビニル樹脂、ポリビニルアルコール樹脂、ポリビニルブチラール樹脂、ポリスチレン樹脂およびスチレンアクリル共重合樹脂等のポリスチレン系樹脂、ポリ塩化ビニル等のハロゲン化オレフィン樹脂、ポリエチレンテレフタレート樹脂およびポリブチレンテレフタレート樹脂等のポリエステル系樹脂、ポリカーボネート系樹脂、ポリエチレン樹脂、ポリ弗化ビニル樹脂、ポリ弗化ビニリデン樹脂、ポリトリフルオロエチレン樹脂、ポリヘキサフルオロプロピレン樹脂、弗化ビニリデンとアクリル単量体との共重合体、弗化ビニリデンと弗化ビニルとの共重合体、テトラフルオロエチレンと弗化ビニリデンと非弗化単量体とのターポリマー等のフルオロターポリマー、およびシリコーン樹脂等が使用できる。また、必要に応じて、導電粉等を被覆樹脂中に含有させてもよい。

#### 【0047】

導電粉としては、金属粉、カーボンブラック、酸化チタン、酸化錫、酸化亜鉛等が使用できる。これらの導電粉は、平均粒子径  $1\ \mu\text{m}$  以下のものが好ましい。平均粒子径が  $1\ \mu\text{m}$  よりも大きくなると、電気抵抗の制御が困難になる。

#### 【0048】

また、本発明のトナーはキャリアを使用しない1成分系の磁性トナー、或いは非磁性トナーとしても用いることができる。

#### 【0049】

#### 【実施例】

以下、本発明を実施例および比較例を挙げて具体的に説明するが、本発明はこれらの実施例のみに限定されるものではない。また、以下の例において、部および％は、特に断りのない限り重量基準である。

#### 【0050】

(シアントナー用マスターバッチ)

水 6 0 0 部

Pigment Blue 15:3 含水ケーキ (固形分 5 0 %) 1 2 0 0 部

をフラッシャーでよく攪拌する。ここに、ポリエステル樹脂 (酸価 ; 3、水酸基価 ; 2 5、Mn ; 4 5 0 0 0、Mw/Mn ; 4. 0、Tg ; 6 0℃) 1 2 0 0 部を加え、1 5 0℃で 3 0 分混練後、キシレン 1 0 0 0 部を加え、さらに 1 時間混練、水とキシレンを除去後、圧延冷却しパルペライザーで粉碎、さらに 3 本ロールミルで 2 パスし、シアントナー用マスターバッチ顔料を得た。

## 【 0 0 5 1 】

次に、以下の結着樹脂、離型剤と、上記シアントナー用マスターバッチを用いて、次の構成比でトナーを調製する。

ポエステル樹脂 A (酸価 3 5 K O H m g / g) 9 0 部

シアントナー用マスターバッチ 5 部

上記材料をミキサーで混合後、2 本ロールミルで熔融混練し、混練物を圧延冷却した。その後ジェットミルによる衝突板方式の粉碎機 (I - 2 式ミル ; 日本ニューマチック工業社製) と旋回流による風力分級 (D S 分級機 ; 日本ニューマチック工業社製) を行ない、重量平均径 6. 5  $\mu$  m の黒色着色粒子を得た。

## 【 0 0 5 2 】

## 実施例 1

得られた着色粒子を、図 2 に示すように、ヘンシェルミキサー (三井鉱山社製) の上部に円筒状の部材を装着して、次の条件で処理した。

着色粒子 1 0 0 部

荷電制御剤 (E - 8 4、オリエント化学社製) 0. 1 部

攪拌羽根の周速を 3 0 m / s e c に設定し、2 分間運転、1 分間休止を 3 サイクル行ない、トナー粒子を得た (合計処理時間 : 6 分)。

容器内付着状況 (排出量) は 7 1 2 g、1 5 秒攪拌 Q/M は - 2 1. 3  $\mu$  C / g、1 0 分攪拌 Q/M は - 2 3. 4  $\mu$  C / g、帯電立ち上がり率は 9 1 %、地肌汚れは 0. 0 9、耐久性は 2 0 0 0 枚であった。

## 【 0 0 5 3 】

## 比較例 1

図 1 に示すヘンシェルミキサー（三井鉱山社製）で処理する以外は実施例 1 と同様に処理を行なった。

容器内付着状況（排出量）は 6 3 1 g、1 5 秒攪拌  $Q/M$  は  $-18.2 \mu C/g$ 、1 0 分攪拌  $Q/M$  は  $-25.4 \mu C/g$ 、帯電立ち上がり率は 7 2 %、地肌汚れは 0. 1 7、耐久性は 1 0 0 0 枚であった。

【0 0 5 4】

## 実施例 2

Q 型ミキサー（三井鉱山社製）に、図 3 に示される様に、処理槽内部に円筒状の部材を装着して、次の条件で処理した。

着色粒子 1 0 0 部

荷電制御剤（E-84、オリエント化学社製） 0. 1 0 部

（荷電制御剤の顕微鏡観察による平均粒径は  $1.2 \mu m$ ）

攪拌羽根の周速を  $100 m/sec$  に設定し、2 分間運転、1 分間休止を 3 サイクル行ない、トナー粒子を得た（合計処理時間：6 分）。

容器内付着状況（排出量）は 7 8 0 g、1 5 秒攪拌  $Q/M$  は  $-23.5 \mu C/g$ 、1 0 分攪拌  $Q/M$  は  $-23.4 \mu C/g$ 、帯電立ち上がり率は 1 0 0 %、地肌汚れは 0. 0 2、耐久性は 1 5 万枚であった。

【0 0 5 5】

## 比較例 2

図 3 に示す混合機から、処理槽内側に存在する円筒状部材を取り外し、図 5 に示す状態とし、それ以外は実施例 2 と同様に処理を行なった。

容器内付着状況（排出量）は 5 2 0 g、1 5 秒攪拌  $Q/M$  は  $-18.7 \mu C/g$ 、1 0 分攪拌  $Q/M$  は  $-26.2 \mu C/g$ 、帯電立ち上がり率は 7 1. 3 %、地肌汚れは 0. 0 3、耐久性は 6 万枚であった。

【0 0 5 6】

## 実施例 3～6、比較例 3～6

表 1 に示す条件で各々処理を行なった。結果を表 2 に示す。

【0 0 5 7】

【表 1】

	H (mm)	L (mm)	R 1 (mm)	R 2 (mm)	
実施例 1	300	160	300	80	
実施例 2	300	160	350	80	
実施例 3	300	160	350	80	円筒状部材の先端をラッパ状（図 4 の b を参照）とする以外は実施例 2 と同様
実施例 4	300	160	350	80	円筒状部材の付け根に丸み（図 4 の a を参照）をもたせる以外は実施例 2 と同様
実施例 5	300	160	350	80	周速を 1 5 0 m/sec とする以外は実施例 4 と同様
実施例 6	300	160	350	80	予め周速 4 0 m/sec で 2 分間予備混合する以外は実施例 5 と同様
比較例 1	300	—	300	—	円筒状部材を外す以外は実施例 1 と同様
比較例 2	300	—	350	—	円筒状部材を外す以外は実施例 2 と同様
比較例 3	300	25	350	80	L を 2 5 mm とする以外は実施例 2 と同様
比較例 4	300	160	350	25	R 2 を 2 5 mm とする以外は実施例 2 と同様
比較例 5	300	160	350	80	攪拌羽根の周速を 3 0 m/sec とする以外は実施例 2 と同様
比較例 6	300	160	350	80	C C A 粒径を 5 $\mu$ m とする以外は実施例 6 と同様

【 0 0 5 8 】

## 測定法・評価法

## (1) 容器内付着状況 (排出量)

着色粒子粉体 1. 0 0 k g を処理して、攪拌羽根を 2 0 m / s e c で 1 0 秒回転し、排出口から排出された着色粒子粉体の重量を求めた。

## (2) 1 5 秒攪拌 Q / M

シリコン樹脂コートフェライトキャリア (平均粒径 5 0  $\mu$  m) 1 0 0 部、試験トナー 2. 5 部を、内容積の 3 割までステンレス製ポットに入れ、1 0 0 r p m の攪拌速度で 1 5 秒攪拌し、ブロー・オフ法により求めた。

## (3) 1 0 分攪拌 Q / M

1 5 秒攪拌 Q / M と同様の方法で 1 0 分攪拌したときの帯電量を求めた。

## (4) 帯電立ち上がり率 (%)

(1 5 秒攪拌 Q / M の値) / (1 0 分攪拌 Q / M の値)

## (5) 地肌汚れ

リコー社製イマジオ MF 6 5 5 0 にて、専用チャート (5 % 画像面積) の A 4 紙を 1 万枚ランニングした後に白紙画像を現像中に停止させ、現像後の感光体上のトナーをテープ転写し、未転写のテープの画像濃度との差を 9 3 8 スペクトロデンシトメーター (X - R i t e 社製) により測定した。

## (6) 耐久性

リコー社製イマジオ MF 6 5 5 0 にて、専用チャート (5 % 画像面積) の A 4 紙を連続ランニングし、1 千枚毎に黒ベタ画像を現像し、画像 I D を 9 3 8 スペクトロデンシトメーター (X - R i t e 社製) により測定して、初期画像濃度の 8 0 % 未満に低下した時点で、現像剤の寿命とした。

【 0 0 5 9 】

【表 2】

	排 出 量 (g)	1 5 秒 攪 拌 Q/M ( $\mu$ C/g)	1 0 分 攪 拌 Q/M ( $\mu$ C/g)	帯電立ち上がり率 (%)	地肌汚れ	耐久性
実施例 1	712	-21.3	-23.4	91	0.09	2 千枚
実施例 2	780	-23.5	-23.4	100	0.02	151 千枚
実施例 3	820	-28.2	-27.6	102	0.01	160 千枚
実施例 4	850	-28.4	-28.6	99	0.01	158 千枚
実施例 5	865	-26.9	-27.1	99	0.01	183 千枚
実施例 6	854	-28.4	-27.1	105	0.01	206 千枚
比較例 1	631	-18.2	-25.4	72	0.17	1 千枚
比較例 2	520	-18.7	-26.2	71	0.03	60 千枚
比較例 3	680	-23.7	-25.2	94	0.05	80 千枚
比較例 4	675	-24.1	-23.5	103	0.06	75 千枚
比較例 5	853	-13.8	-24.3	57	0.05	5 千枚
比較例 6	860	-12.4	-26.1	48	0.18	80 千枚

【 0 0 6 0 】

## 【発明の効果】

以上、詳細且つ具体的な説明より明らかなように、本発明によれば、従来技術に比較して、少量の荷電制御剤を用いて、実機での適正な帯電特性と高画質を長期に渡って安定して与えることができる電子写真用トナーの製造方法が提供できる。

## 【図面の簡単な説明】

## 【図 1】

従来の電子写真用トナーの製造方法に用いられる容器の断面図である。

## 【図 2】

本発明の電子写真用トナーの製造方法に用いられる容器の断面図である。

## 【図 3】

本発明の電子写真用トナーの製造方法に用いられる他の容器の断面図である。

【図 4】

本発明の電子写真用トナーの製造方法に用いられる容器の寸法及び形状を示す断面図である。

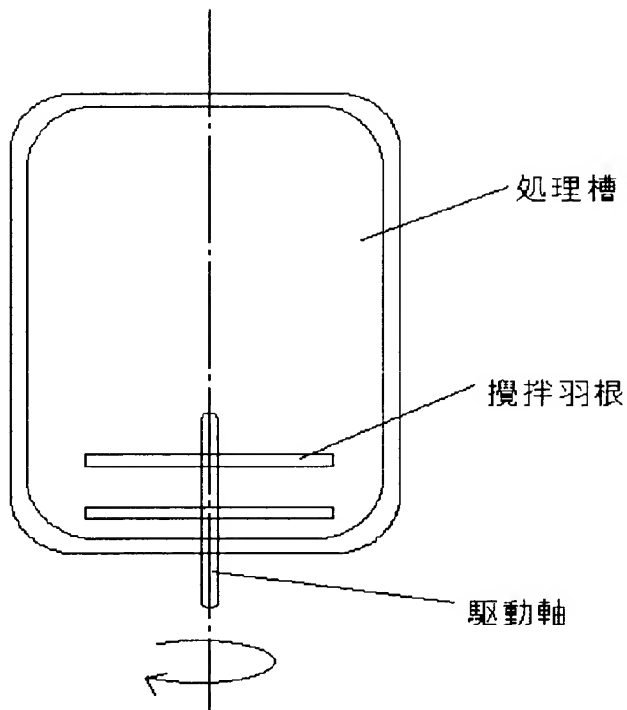
【図 5】

比較例 2 で用いた容器の断面図である。

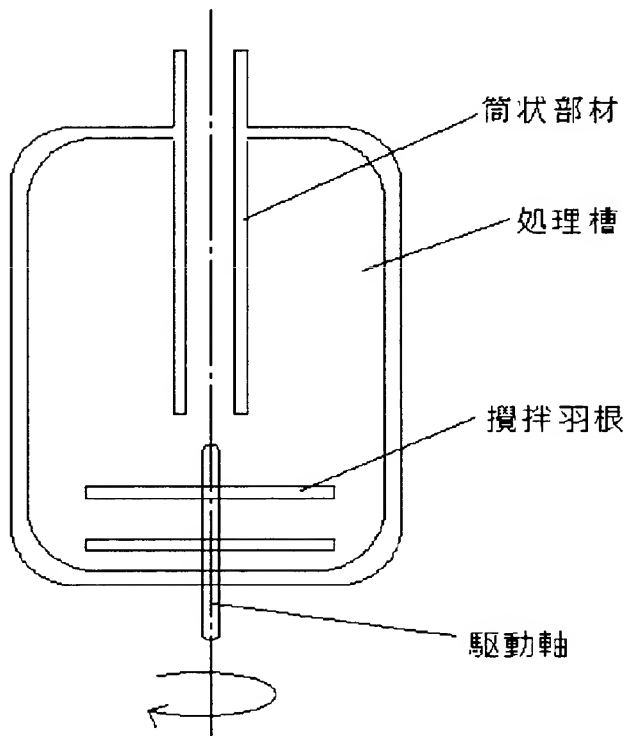


【書類名】 図面

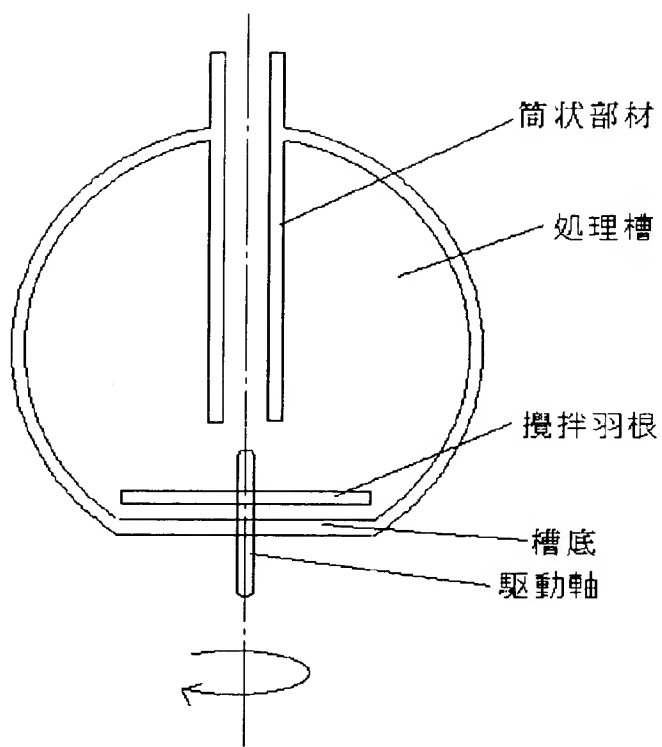
【図 1】



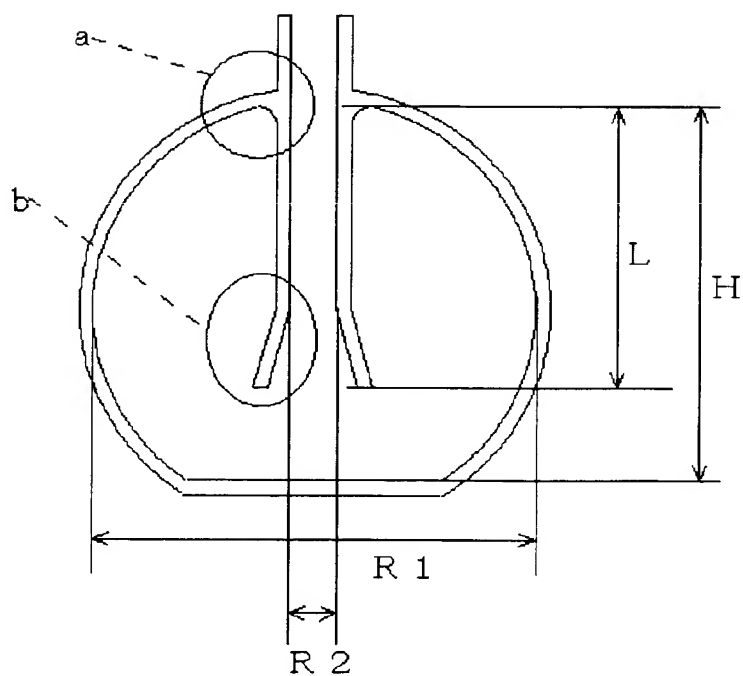
【図 2】



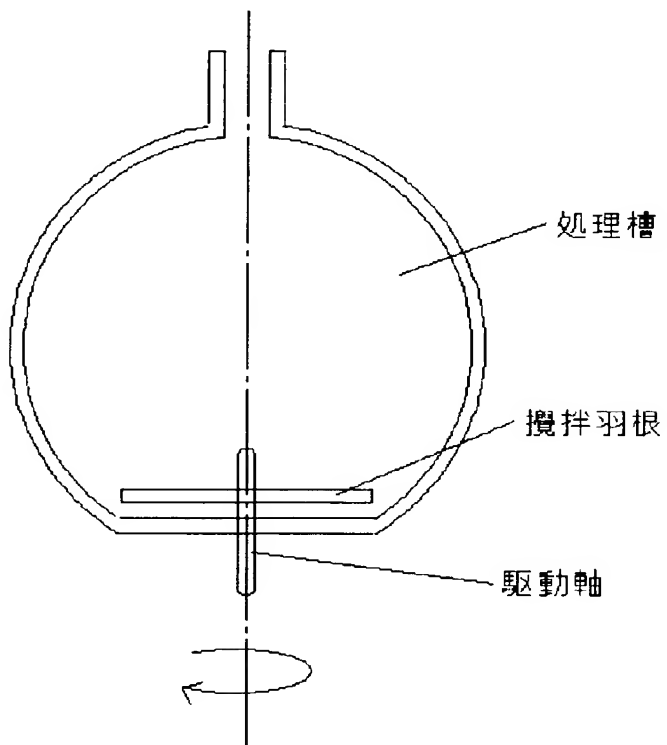
【図 3】



【図 4】



【図 5】



【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 荷電制御剤粒子と着色剤と樹脂を含む粒子と混合することによってトナーに適正な帯電能力を与える方法であって、トナー補給された時や現像スリーブ上に乗せられた時の帯電速度が速く、トナー粒子間で帯電性のばらつきの少ない、粒子の変形や過粉碎のない高品位の画像が表現できる電子写真用トナーの製造方法を提供しようとするものである。さらに簡便な工程で、しかも処理容積に占める処理粉体の量が多い効率的な電子写真用トナーの製造方法を提供しようとするものである。

【解決手段】 着色剤と樹脂を含む粒子と、荷電制御剤粒子または外添剤からなる粒子同士を容器中で混合処理する電子写真用トナーの製造方法において、容器槽底に攪拌羽根を配置し、該攪拌羽根の駆動軸の延長線上に筒状の部材を配置し、攪拌羽根によって放出された被処理物を、筒状の部材の内壁面で受け止めて被処理物の運動エネルギーを低下させ、被処理物を槽底の攪拌羽根に再供給する機構を有する混合機を用いて着色剤と樹脂を含む粒子と荷電制御剤粒子または外添剤からなる粒子同士を混合処理することを特徴とする電子写真トナーの製造方法。

【選択図】 図 2

出 願 人 履 歴 情 報

識別番号 [000006747]

1. 変更年月日 1990年 8月24日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 東京都大田区中馬込1丁目3番6号  
氏 名 株式会社リコー